



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 591 699 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93114541.1

(51) Int. Cl. 5: C07D 213/82, C07D 277/56,
A01N 43/40, A01N 43/78

(22) Anmeldetag: 10.09.93

(30) Priorität: 21.09.92 DE 4231518

(72) Erfinder: Eicken, Karl, Dr.

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.94 Patentblatt 94/15

Am Huettenwingert 12

D-6706 Wachenheim(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT
SE

Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

Von-Gagern-Strasse 2

D-6148 Heppenheim(DE)

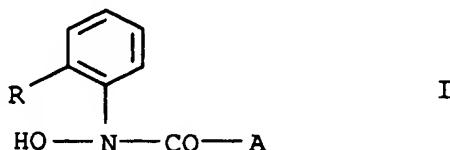
Erfinder: Lorenz, Gisela, Dr.

Erlenweg 13

D-6730 Neustadt(DE)

(54) N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen.

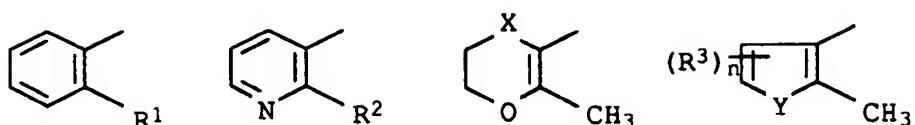
(57) 1. N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide der Formel I



in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R ggf. subst. Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkanyl, Alkinyl, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy oder Phenyl;

A einer der Reste A1 bis A7

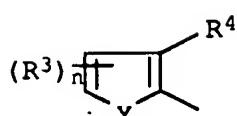


A1

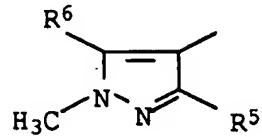
A2

A3

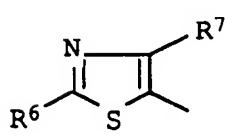
A4



A5



A6



A7

mit

X -CH₂-, -S-, -SO- oder -SO₂-;

Y -O- oder -S-;

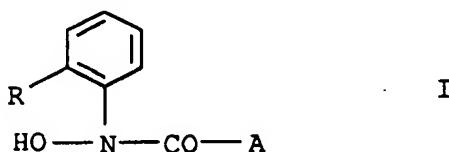
R¹, R², R⁴, R₅ und R⁷ Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl;R³ und R⁶ Wasserstoff, Halogen oder Alkyl;

n 1 oder 2;

Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie sie enthaltende Mittel und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Die vorliegende Erfindung betrifft N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide der Formel I

5



10

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

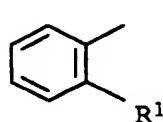
R

C_2 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkoxy, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_3 - C_{12} -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Alkynyl, C_3 - C_6 -Alkynyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können; C_3 - C_7 -Cycloalkyl, C_4 - C_7 -Cycloalkenyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyloxy oder C_4 - C_7 -Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis 3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen tragen können; Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder C_1 - C_4 -Halogenalkylthio; ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7:

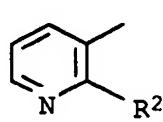
15

A

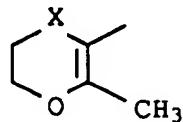
20



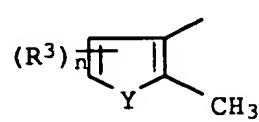
A1



A2

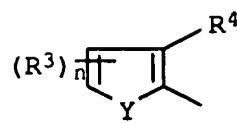


A3

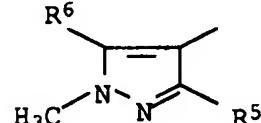


A4

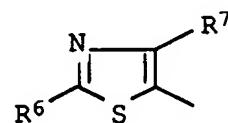
25



A5



A6



A7

30

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

X

$-CH_2$ -, $-S$ -, $-SO$ - oder $-SO_2$ -;

40

$-O$ - oder $-S$ -;

R^1 , R^2 , R^4 , R_5 und R^7

Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl;

R^3 und R^6

Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl;

n

1 oder 2, wobei die Reste R^3 verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

45

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen, insbesondere von Botrytis.

Aus der Literatur ist 2-Chlornicotinsäure-2-chloranilid als fungizider Wirkstoff bekannt (DE-A 24 17 216).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren neue fungizid wirksame Verbindungen mit verbessertem Wirkungsspektrum.

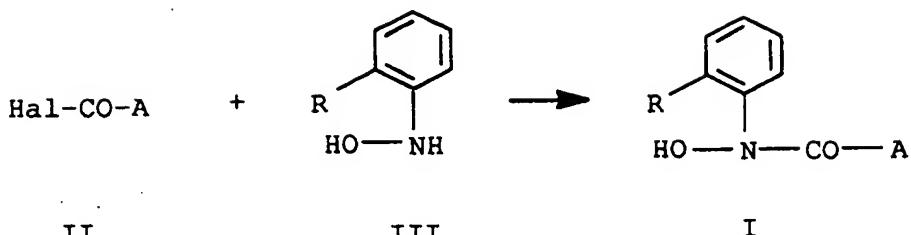
50

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I gefunden.

Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

55

Man erhält die Verbindungen I im allgemeinen dadurch, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II in an sich bekannter Weise (z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., 382 f, McGraw-Hill, 1977) in Gegenwart einer Base mit einem N-Hydroxyanilin der Formel III umsetzt.



Der Rest Hal in der Formel II steht für ein Halogenatom wie Chlor, Brom und Jod, insbesondere Chlor oder Brom.

Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -20 °C bis 100 °C, vorzugsweise -10 °C bis 50 °C.

Geeignete Lösungsmittel sind:

20 Aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevorzugt Toluol, Xylol und Tetrahydrofuran.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide wie Lithiumoxid, Natriumoxid, Calciumoxid und Magnesiumoxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, und metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle wie Methyllithium, Butyllithium und Phenyllithium, Alkylmagnesiumhalogenide wie Methylmagnesiumchlorid sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Kalium-tert.-Butanolat und Dimethoxymagnesium außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht.

35 Besonders bevorzugt werden Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Triethylamin und Pyridin.

Die Basen werden im allgemeinen in äquimolarem Mengen bezogen auf die Verbindung II eingesetzt. Sie können aber auch in einem Überschuß von 5 mol-% bis 30 mol-%, vorzugsweise 5 mol-% bis 10 mol-%, oder - im Falle der Verwendung von tertiären Aminen - gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

40 Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, II in einem Überschuß von 1 mol-% bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 mol-% bis 10 mol-%, bezogen auf III einzusetzen.

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe der Formel II und III sind in der Literatur bekannt (Houben Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd. 10/1, S. 1138-1148) oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Im Hinblick auf ihre Verwendung in fungiziden Mitteln kommen Verbindungen der Formel I in Betracht, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R

C₂-C₁₂-Alkyl wie Ethyl und geradkettiges oder verzweigtes Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, besonders geradkettiges oder verzweigtes **C₃-C₁₀-Alkyl** wie Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-3-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl, 2-Ethylhexyl, 1-

xenyl, 1-Methyl-3-hexenyl, 2-Methyl-3-hexenyl, 1-Ethyl-2-pentenyl, 2-Ethyl-2-pentenyl, 1-Ethyl-3-pentenyl, 2-Ethyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-heptenyl, 2-Methyl-2-heptenyl, 1-Methyl-3-heptenyl, 2-Methyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-hexenyl, 2-Ethyl-2-hexenyl, 1-Ethyl-3-hexenyl, 2-Ethyl-3-hexenyl, 1-Methyl-2-octenyl, 2-Methyl-2-octenyl, 1-Methyl-3-octenyl, 2-Methyl-3-octenyl, 1-Ethyl-2-heptenyl, 2-Ethyl-2-heptenyl, 1-Ethyl-3-heptenyl, 2-Ethyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-octenyl, 2-Ethyl-2-octenyl, 1-Ethyl-3-octenyl und 2-Ethyl-3-octenyl, insbesondere 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-(1-Methylethyl)-2-butenyl, 1-Butyl-2-butenyl, 1-Methyl-2-pentenyl und 1,4-Dimethyl-2-pentenyl; wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyl und 2,3-Dichlor-2-propenyl;
 C₃-C₁₂-Alkenyloxy wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyloxy, Butenyloxy, Pentenyloxy, Hexenyloxy, Heptenyloxy, Octenyloxy, Nonenyloxy, Decenyloxy, Undecenyloxy und Dodecenyloxy, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkenyloxy wie 2-Propenyloxy, 2-Butenyloxy, 3-Butenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 4-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy, 2-Methyl-2-butenyloxy, 3-Methyl-2-butenyloxy, 1-Methyl-3-butenyloxy, 2-Methyl-3-butenyloxy, 3-Methyl-3-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-propenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-propenyloxy, 2-Hexenyloxy, 3-Hexenyloxy, 4-Hexenyloxy, 5-Hexenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Methyl-2-pentenyloxy, 3-Methyl-2-pentenyloxy, 4-Methyl-2-pentenyloxy, 1-Methyl-3-pentenyloxy, 2-Methyl-3-pentenyloxy, 3-Methyl-3-pentenyloxy, 4-Methyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-4-pentenyloxy, 2-Methyl-4-pentenyloxy, 3-Methyl-4-pentenyloxy, 4-Methyl-4-pentenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 1-Ethyl-2-butenyloxy, 1-Ethyl-3-butenyloxy, 2-Ethyl-2-butenyloxy, 2-Ethyl-3-butenyloxy, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Methyl-2-pentenyloxy, 1-Methyl-3-pentenyloxy, 2-Methyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-2-hexenyloxy, 2-Methyl-2-hexenyloxy, 1-Methyl-3-hexenyloxy, 2-Methyl-3-hexenyloxy, 1-Ethyl-2-pentenyloxy, 2-Ethyl-2-pentenyloxy, 1-Ethyl-3-pentenyloxy, 2-Ethyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-2-heptenyloxy, 2-Methyl-2-heptenyloxy, 1-Methyl-3-heptenyloxy, 2-Ethyl-2-heptenyloxy, 1-Ethyl-3-heptenyloxy, 2-Ethyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-octenyloxy, 2-Ethyl-2-octenyloxy, 1-Ethyl-3-octenyloxy und 2-Ethyl-3-octenyloxy, insbesondere 2-Propenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy und 1-Methyl-2-pentenyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyloxy, 2,3-Dichlor-2-propenyloxy und 2,3,3-Trichlor-2-propenyloxy;
 C₃-C₆-Alkinyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, insbesondere 2-Propinyl, 2-Butinyl und 3-Butinyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können,

d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyl, 3-Chlor-2-butinyl und 4-Chlor-3-butinyl;

5 C₃-C₆-Alkinylxy wie 2-Propinylxy, 2-Butinylxy, 3-Butinylxy, 1-Methyl-2-propinylxy, 2-Pentinylxy, 3-Pentinylxy, 3-Pentinylxy, 4-Pentinylxy, 1-Methyl-3-butinylxy, 2-Methyl-3-butinylxy, 1-Methyl-2-butinylxy, 1,1-Dimethyl-2-propionylxy, 1-Ethyl-2-propinylxy, 2-Hexinylxy, 3-Hexinylxy, 4-Alkinylxy, 5-Hexinylxy, 1-Methyl-2-pentinylxy, 1-Methyl-3-pentinylxy, 1-Methyl-4-pentinylxy, 2-Methyl-3-pentinylxy, 2-Methyl-4-pentinylxy, 3-Methyl-4-pentinylxy, 4-Methyl-3-pentinylxy, 1,1-Dimethyl-2-butinylxy, 1,1-Dimethyl-3-butinylxy, 1,2-Dimethyl-3-butinylxy, 2,2-Dimethyl-3-butinylxy, 1-Ethyl-2-butinylxy, 1-Ethyl-3-butinylxy, 2-Ethyl-3-butinylxy und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinylxy, vorzugsweise 2-Propinylxy, 2-Butinylxy, 1-Methyl-2-propinylxy und 1-Methyl-2-butinylxy, 2-Propinylxy, 2-Butinylxy, 3-Butinylxy und 1-Methyl-2-propinylxy; wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinylxy, 3-Chlor-2-butinylxy und 4-Chlor-3-butinylxy;

10 C₃-C₇-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

15 C₄-C₇-Cycloalkenyl wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl und Cycloheptenyl, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

20 C₃-C₇-Cycloalkyloxy wie Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy und Cycloheptyloxy, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

25 oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy wie 1-Cyclobutenyloxy, 2-Cyclobutenyloxy, 1-Cyclopentyloxy, 2-Cyclopentyloxy, 3-Cyclopentyloxy, 1-Cyclohexenyloxy, 2-Cyclohexenyloxy, 3-Cyclohexenyloxy, 1-Cycloheptyloxy, 2-Cycloheptenylxy, 3-Cycloheptenylxy und 4-Cycloheptenylxy, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

30 C₃-C₇-Cycloalkyloxy wie Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy und Cycloheptyloxy, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

35 oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy wie 1-Cyclobutenyloxy, 2-Cyclobutenyloxy, 1-Cyclopentyloxy, 2-Cyclopentyloxy, 3-Cyclopentyloxy, 1-Cyclohexenyloxy, 2-Cyclohexenyloxy, 3-Cyclohexenyloxy, 1-Cycloheptyloxy, 2-Cycloheptenylxy, 3-Cycloheptenylxy und 4-Cycloheptenylxy, wobei diese Ringe ein bis 3 C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

40 Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:

45 C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;

 C₁-C₄-Halogenalkyl wie vorstehend genannt;

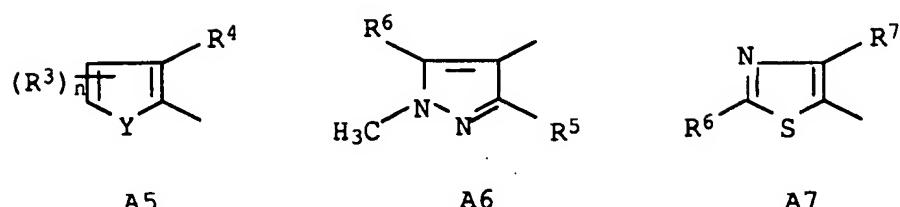
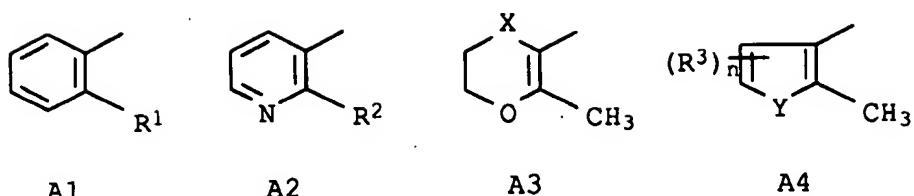
 C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt;

 C₁-C₄-Halogenalkoxy wie vorstehend genannt;

 C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio;

 oder C₁-C₄-Halogenalkylthio, besonders C₁-C₂-Halogenalkylthio wie Chlormethylthio, Dichlormethylthio, Trichlormethylthio, Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlorfluormethylthio, Dichlorfluormethylthio, Chlordifluormethylthio, 1-Fluorethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio und Pentafluorethylthio;

50 A steht für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7:



in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

X -CH₂- , -S- , -SO- oder -SO₂-;

Y -O- oder -S-;

R¹, R², R⁴, R₅ und R⁷ unabhängig voneinander Halogen wie Fluor, Chlor und Brom, C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt, oder C₁-C₄-Halogenalkyl wie vorstehend genannt;

R³ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;

n 1 oder 2, wobei die Reste R^3 verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

Im Hinblick auf die biologische Wirkung besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, wobei X und Y die vorstehend gegebene Bedeutung und die Substituenten für die folgenden Reste stehen:

R¹ Halogen wie Fluor, Chlor und Brom Methyl oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordinfluormethyl;

R² Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl:

R³ Wasserstoff oder Methyl:

1 oder 2, wobei die Reste R^3 verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;

R⁴ Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder Methyl:

R⁵ Methyl oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl;

R⁶ Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder Methyl;

R⁷ Halogen wie Fluor, Chlor und Brom Methyl oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen der R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, wobei X und Y die vorstehend gegebene Bedeutung und die Substituenten für die folgenden Gruppen haben:

B¹ Chlor, Brom, Iod, Methyl oder Trifluormethyl:

R² Chlor oder Trifluormethyl:

R³ Wasserstoff oder Methyl:

n 1 oder 2, wobei die Reste R^3 verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt:

R⁴ Chlor oder Methyl;

R⁵ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;

R⁶ Wasserstoff, Chlor oder Methyl;

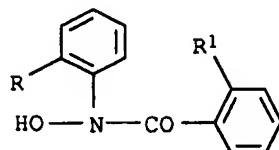
R⁷ Chlor, Methyl oder Trifluormethyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind in den folgenden Tabellen A bis G zusammengestellt.

5

Tabelle A

10



I.1

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| R ¹ | R |
|-----------------|-------------------------------------|
| CF ₃ | i-C ₃ H ₇ |
| CF ₃ | n-C ₃ H ₇ |
| CF ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | sec.-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | i-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | tert.-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | n-C ₅ H ₁₁ |
| CF ₃ | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| CF ₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| CF ₃ | n-C ₇ H ₁₅ |
| CF ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| CF ₃ | 1-Methylvinyl |
| CF ₃ | 2-Methylvinyl |
| CF ₃ | Allyl |
| CF ₃ | 2-Methylallyl |
| CF ₃ | 2-Ethylallyl |
| CF ₃ | 1-Methylallyl |
| CF ₃ | 1-Ethylallyl |
| CF ₃ | 1-Methyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-Ethyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-Isopropyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-n-Butyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-Methyl-2-pentenyl |
| CF ₃ | 1,4-Dimethyl-2-pentenyl |
| CF ₃ | Propargyl |
| CF ₃ | 2-Butinyl |
| CF ₃ | 3-Butinyl |
| CF ₃ | Ethoxy |
| CF ₃ | Propoxy |
| CF ₃ | 1-Methylethoxy |
| CF ₃ | n-Butoxy |

| | R ¹ | R |
|----|-----------------|-------------------------------------|
| 5 | CF ₃ | 1-Methylpropoxy |
| | CF ₃ | 2-Methylpropoxy |
| | CF ₃ | 1,1-Dimethylethoxy |
| | CF ₃ | n-Pentyloxy |
| | CF ₃ | n-Hexyloxy |
| 10 | CF ₃ | 2-Ethylhexyloxy |
| | CF ₃ | 2-Propenyloxy |
| | CF ₃ | 2-Butenyloxy |
| | CF ₃ | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| 15 | CF ₃ | 2-Pentenyloxy |
| | CF ₃ | 3-Pentenyloxy |
| | CF ₃ | 3-Chlor-2-propenyloxy |
| | CF ₃ | 2,3-Dichlor-2-propenyloxy |
| 20 | CF ₃ | 2,3,3-Trichlor-propenyloxy |
| | CF ₃ | 2-Propinyloxy |
| | CF ₃ | 2-Butinyl-oxy |
| | CF ₃ | 3-Butinyl-oxy |
| 25 | CF ₃ | 1-Methyl-2-propinyloxy |
| | CF ₃ | Cyclopropyl |
| | CF ₃ | Cyclobutyl |
| | CF ₃ | Cyclopentyl |
| 30 | CF ₃ | Cyclohexyl |
| | CF ₃ | 2-Cyclopentenyl |
| | CF ₃ | 1-Cyclopentenyl |
| | CF ₃ | 2-Cyclohexenyl |
| 35 | CF ₃ | 1-Cyclohexenyl |
| | CF ₃ | Cyclopentyloxy |
| | CF ₃ | Cyclohexyloxy |
| | CF ₃ | 2-Cyclopentenyloxy |
| 40 | CF ₃ | 2-Cyclohexenyloxy |
| | CF ₃ | Phenyl |
| | Cl | i-C ₃ H ₇ |
| | Cl | n-C ₃ H ₇ |
| 45 | Cl | n-C ₄ H ₉ |
| | Cl | sec.-C ₄ H ₉ |
| | Cl | i-C ₄ H ₉ |
| | Cl | tert.-C ₄ H ₉ |
| 50 | Cl | n-C ₅ H ₁₁ |

| | R ¹ | R |
|----|----------------|-------------------------------------|
| 5 | Cl | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| | Cl | n-C ₆ H ₁₃ |
| | Cl | n-C ₇ H ₁₅ |
| 10 | Cl | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| | Cl | 1-Methylvinyl |
| | Cl | 2-Methylvinyl |
| | Cl | Allyl |
| 15 | Cl | 2-Methylvinyl |
| | Cl | 2-Ethylallyl |
| | Cl | 1-Methylallyl |
| | Cl | 1-Ethylallyl |
| 20 | Cl | 1-Methyl-2-butenyl |
| | Cl | 1-Ethyl-2-butenyl |
| | Cl | 1-Isopropyl-2-butenyl |
| | Cl | 1-n-Butyl-2-butenyl |
| | Cl | Methyl-2-pentenyl |
| 25 | Cl | 1,4-Dimethyl-2-pentenyl |
| | Cl | Propargyl |
| | Cl | 2-Butinyl |
| | Cl | 3-Butinyl |
| 30 | Cl | Ethoxy |
| | Cl | Propoxy |
| | Cl | 1-Methylethoxy |
| | Cl | n-Butoxy |
| 35 | Cl | 1-Methylpropoxy |
| | Cl | 2-Methylpropoxy |
| | Cl | 1,1-Dimethylethoxy |
| | Cl | n-Pentyloxy |
| 40 | Cl | n-Hexyloxy |
| | Cl | 2-Ethylhexyloxy |
| | Cl | 2-Propenyloxy |
| | Cl | 2-Butenyloxy |
| 45 | Cl | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| | Cl | 2-Pentenyloxy |
| | Cl | 3-Pentenyloxy |
| | Cl | 3-Chlor-2-propenyloxy |
| 50 | Cl | 2,3-Dichlor-2-propenyloxy |
| | Cl | 2,3,3-Trichlor-propenyloxy |

| R ¹ | R |
|----------------|---------------------------|
| 5 | Cl 2-Propinyloxy |
| | Cl 2-Butinyl-oxy |
| | Cl 3-Butinyl-oxy |
| 10 | Cl 1-Methyl-2-propinyloxy |
| | Cl Cyclopropyl |
| | Cl Cyclobutyl |
| 15 | Cl Cyclopentyl |
| | Cl Cyclohexyl |
| | Cl 2-Cyclopentenyl |
| | Cl 1-Cyclopentenyl |
| 20 | Cl 2-Cyclohexenyl |
| | Cl 1-Cyclohexenyl |
| | Cl Cyclopentyloxy |
| | Cl Cyclohexyloxy |
| 25 | Cl 2-Cyclopentenyloxy |
| | Cl 2-Cyclohexenyloxy |
| | Cl Phenyl |

30

35

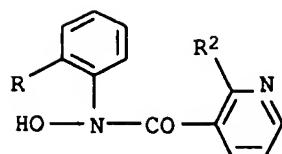
40

45

50

55

Tabelle B



10

| R ² | R |
|----------------|-------------------------------------|
| C1 | i-C ₃ H ₇ |
| C1 | n-C ₃ H ₇ |
| C1 | n-C ₄ H ₉ |
| C1 | sec.-C ₄ H ₉ |
| C1 | i-C ₄ H ₉ |
| C1 | tert.-C ₄ H ₉ |
| C1 | n-C ₅ H ₁₁ |
| C1 | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| C1 | n-C ₆ H ₁₃ |
| C1 | n-C ₇ H ₁₅ |
| C1 | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| C1 | 1-Methylvinyl |
| C1 | 2-Methylvinyl |
| C1 | Allyl |
| C1 | 2-Methylallyl |
| C1 | 2-Ethylallyl |
| C1 | 1-Methylallyl |
| C1 | 1-Ethylallyl |
| C1 | 1-Methyl-2-butenyl |
| C1 | 1-Ethyl-2-butenyl |
| C1 | 1-Isopropyl-2-butenyl |
| C1 | 1-n-Butyl-2-butenyl |
| C1 | 1-Methyl-2-pentenyl |
| C1 | 1,4-Dimethyl-2-pentenyl |
| C1 | Propargyl |
| C1 | 2-Butinyl |
| C1 | 3-Butinyl |
| C1 | Ethoxy |
| C1 | Propoxy |
| C1 | 1-Methylethoxy |
| C1 | n-Butoxy |

| | R ² | R |
|----|----------------|-------------------------------------|
| 5 | Cl | 1-Methylpropoxy |
| | Cl | 2-Methylpropoxy |
| | Cl | 1,1-Dimethylethoxy |
| | Cl | n-Pentyloxy |
| | Cl | n-Hexyloxy |
| 10 | Cl | 2-Ethylhexyloxy |
| | Cl | 2-Propenyloxy |
| | Cl | 2-Butenyloxy |
| | Cl | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| 15 | Cl | 2-Pentenyloxy |
| | Cl | 3-Pentenyloxy |
| | Cl | 3-Chlor-2-propenyloxy |
| 20 | Cl | 2,3-Dichlor-2-propenyloxy |
| | Cl | 2,3,3-Trichlor-propenyloxy |
| | Cl | 2-Propinyloxy |
| | Cl | 2-Butinyl-oxy |
| | Cl | 3-Butinyl-oxy |
| 25 | Cl | 1-Methyl-2-propinyloxy |
| | Cl | Cyclopropyl |
| | Cl | Cyclobutyl |
| | Cl | Cyclopentyl |
| 30 | Cl | Cyclohexyl |
| | Cl | 2-Cyclopentenyl |
| | Cl | 1-Cyclopentenyl |
| | Cl | 2-Cyclohexenyl |
| 35 | Cl | 1-Cyclohexenyl |
| | Cl | Cyclopentyloxy |
| | Cl | Cyclohexyloxy |
| | Cl | 2-Cyclopentenyloxy |
| 40 | Cl | 2-Cyclohexenyloxy |
| | Cl | i-C ₃ H ₇ |
| | Cl | n-C ₃ H ₇ |
| | Cl | n-C ₄ H ₉ |
| 45 | Cl | sec.-C ₄ H ₉ |
| | Cl | i-C ₄ H ₉ |
| | Cl | tert.-C ₄ H ₉ |
| 50 | Cl | n-C ₅ H ₁₁ |
| | Cl | sec.-C ₅ H ₁₁ |

| | R ² | R |
|----|----------------|-------------------------------------|
| 5 | Cl | n-C ₆ H ₁₃ |
| | Cl | n-C ₇ H ₁₅ |
| | Cl | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| 10 | Cl | Ethoxy |
| | Cl | Propoxy |
| | Cl | 1-Methylethoxy |
| 15 | Cl | n-Butoxy |
| | Cl | 1-Methylpropoxy |
| | Cl | 2-Methylpropoxy |
| | Cl | 1,1-Dimethylethoxy |
| 20 | Cl | n-Pentyloxy |
| | Cl | n-Hexyloxy |
| | Cl | Cyclopentyl |
| | Cl | Phenyl |

25

30

35

40

45

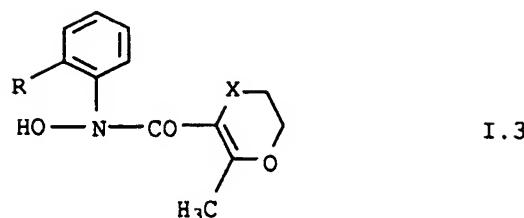
50

55

Tabelle C

5

10



15

20

25

30

35

40

45

50

| X | R |
|-----------------|-------------------------------------|
| CH ₂ | i-C ₃ H ₇ |
| CH ₂ | n-C ₃ H ₇ |
| CH ₂ | n-C ₄ H ₉ |
| CH ₂ | sec.-C ₄ H ₉ |
| CH ₂ | i-C ₄ H ₉ |
| CH ₂ | tert.-C ₄ H ₉ |
| CH ₂ | n-C ₅ H ₁₁ |
| CH ₂ | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| CH ₂ | n-C ₆ H ₁₃ |
| CH ₂ | n-C ₇ H ₁₅ |
| CH ₂ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| CH ₂ | 1-Methylvinyl |
| CH ₂ | 2-Methylvinyl |
| CH ₂ | Allyl |
| CH ₂ | 2-Methylallyl |
| CH ₂ | 2-Ethylallyl |
| CH ₂ | 1-Methylallyl |
| CH ₂ | 1-Ethylallyl |
| CH ₂ | 1-Methyl-2-butenyl |
| CH ₂ | 1-Ethyl-2-butenyl |
| CH ₂ | 1-Isopropyl-2-butenyl |
| CH ₂ | 1-n-Butyl-2-butenyl |
| CH ₂ | 1-Methyl-2-pentenyl |
| CH ₂ | 1,4-Dimethyl-2-pentenyl |
| CH ₂ | Propargyl |
| CH ₂ | 2-Butinyl |
| CH ₂ | 3-Butinyl |
| CH ₂ | Ethoxy |
| CH ₂ | Propoxy |

55

| | X | R |
|----|-----------------|-------------------------------------|
| 5 | CH ₂ | 1-Methylethoxy |
| | CH ₂ | n-Butoxy |
| | CH ₂ | 1-Methylpropoxy |
| | CH ₂ | 2-Methylpropoxy |
| 10 | CH ₂ | 1,1-Dimethylethoxy |
| | CH ₂ | n-Pentyloxy |
| | CH ₂ | n-Hexyloxy |
| | CH ₂ | 2-Ethylhexyloxy |
| 15 | CH ₂ | 2-Propenyloxy |
| | CH ₂ | 2-Butenyloxy |
| | CH ₂ | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| | CH ₂ | 2-Pentenyloxy |
| 20 | CH ₂ | 3-Pentenyloxy |
| | CH ₂ | 3-Chlor-2-propenyloxy |
| | CH ₂ | 2,3-Dichlor-2-propenyloxy |
| | CH ₂ | 2,3,3-Trichlor-propenyloxy |
| 25 | CH ₂ | 2-Propinyloxy |
| | CH ₂ | 2-Butinyl-oxy |
| | CH ₂ | 3-Butinyl-oxy |
| | CH ₂ | 1-Methyl-2-propinyloxy |
| 30 | CH ₂ | Cyclopropyl |
| | CH ₂ | Cyclobutyl |
| | CH ₂ | Cyclopentyl |
| | CH ₂ | Cyclohexyl |
| 35 | CH ₂ | 2-Cyclopentenyl |
| | CH ₂ | 1-Cyclopentenyl |
| | CH ₂ | 2-Cyclohexenyl |
| | CH ₂ | 1-Cyclohexenyl |
| 40 | CH ₂ | Cyclopentyloxy |
| | CH ₂ | Cyclohexyloxy |
| | CH ₂ | 2-Cyclopentenyloxy |
| | CH ₂ | 2-Cyclohexenyloxy |
| 45 | S | i-C ₃ H ₇ |
| | S | n-C ₃ H ₇ |
| | S | n-C ₄ H ₉ |
| | S | sec.-C ₄ H ₉ |
| 50 | S | i-C ₄ H ₉ |
| | S | tert.-C ₄ H ₉ |

| | X | R |
|----|---|-------------------------------------|
| 5 | S | n-C ₅ H ₁₁ |
| | S | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| | S | n-C ₆ H ₁₃ |
| 10 | S | n-C ₇ H ₁₅ |
| | S | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| | S | Ethoxy |
| 15 | S | Propoxy |
| | S | 1-Methylethoxy |
| | S | n-Butoxy |
| | S | 1-Methylpropoxy |
| 20 | S | 2-Methylpropoxy |
| | S | 1,1-Dimethylethoxy |
| | S | n-Pentyloxy |
| | S | n-Hexyloxy |
| 25 | S | Cyclopentyl |
| | S | Phenyl |

30

35

40

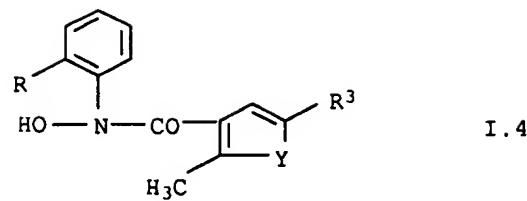
45

50

55

Tabelle D

5



10

15

| | R ³ | R | Y |
|----|----------------|-------------------------------------|---|
| 15 | H | i-C ₃ H ₇ | O |
| | H | n-C ₃ H ₇ | O |
| | H | n-C ₄ H ₉ | O |
| 20 | H | sec.-C ₄ H ₉ | O |
| | H | i-C ₄ H ₉ | O |
| | H | tert.-C ₄ H ₉ | O |
| | H | n-C ₅ H ₁₁ | O |
| 25 | H | sec.-C ₅ H ₁₁ | O |
| | H | n-C ₆ H ₁₃ | O |
| | H | n-C ₇ H ₁₅ | O |
| | H | sec.-C ₇ H ₁₅ | O |
| 30 | H | Ethoxy | O |
| | H | Propoxy | O |
| | H | 1-Methylethoxy | O |
| | H | n-Butoxy | O |
| 35 | H | 1-Methylpropoxy | O |
| | H | 2-Methylpropoxy | O |
| | H | 1,1-Dimethylethoxy | O |
| | H | n-Pentyloxy | O |
| 40 | H | n-Hexyloxy | O |
| | H | Cyclopentyl | O |
| | H | Cyclohexyl | O |
| | H | 2-Cyclopentenyl | O |
| 45 | H | 1-Cyclopentenyl | O |
| | H | 2-Cyclohexenyl | O |
| | H | 1-Cyclohexenyl | O |
| | H | Cyclopentyloxy | O |
| 50 | H | Cyclohexyloxy | O |
| | H | 2-Cyclopentenyloxy | O |

55

| R ³ | R | Y |
|--------------------|-------------------------------------|---|
| 5 H | 2-Cyclohexenyloxy | 0 |
| CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | 0 |
| CH ₃ | n-C ₃ H ₇ | 0 |
| CH ₃ | n-C ₄ H ₉ | 0 |
| 10 CH ₃ | sec.-C ₄ H ₉ | 0 |
| CH ₃ | i-C ₄ H ₉ | 0 |
| CH ₃ | tert.-C ₄ H ₉ | 0 |
| 15 CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ | 0 |
| CH ₃ | sec.-C ₅ H ₁₁ | 0 |
| CH ₃ | n-C ₆ H ₁₃ | 0 |
| 20 CH ₃ | n-C ₇ H ₁₅ | 0 |
| CH ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ | 0 |
| CH ₃ | Ethoxy | 0 |
| CH ₃ | Propoxy | 0 |
| 25 CH ₃ | 1-Methylethoxy | 0 |
| CH ₃ | n-Butoxy | 0 |
| CH ₃ | 1-Methylpropoxy | 0 |
| 30 CH ₃ | 2-Methylpropoxy | 0 |
| CH ₃ | 1,1-Dimethylethoxy | 0 |
| CH ₃ | n-Pentyloxy | 0 |
| CH ₃ | n-Hexyloxy | 0 |
| 35 CH ₃ | Cyclopentyl | 0 |
| CH ₃ | Phenyl | 0 |

40

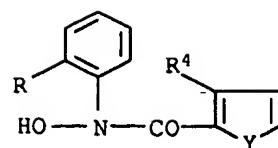
45

50

55

Tabelle E

5



I.5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

| | R ⁴ | R | Y |
|--|-----------------|-------------------------------------|---|
| | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | O |
| | CH ₃ | n-C ₃ H ₇ | O |
| | CH ₃ | n-C ₄ H ₉ | O |
| | CH ₃ | sec.-C ₄ H ₉ | O |
| | CH ₃ | i-C ₄ H ₉ | O |
| | CH ₃ | tert.-C ₄ H ₉ | O |
| | CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ | O |
| | CH ₃ | sec.-C ₅ H ₁₁ | O |
| | CH ₃ | n-C ₆ H ₁₃ | O |
| | CH ₃ | n-C ₇ H ₁₅ | O |
| | CH ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ | O |
| | CH ₃ | Ethoxy | O |
| | CH ₃ | Propoxy | O |
| | CH ₃ | 1-Methylethoxy | O |
| | CH ₃ | n-Butoxy | O |
| | CH ₃ | 1-Methylpropoxy | O |
| | CH ₃ | 2-Methylpropoxy | O |
| | CH ₃ | 1,1-Dimethylethoxy | O |
| | CH ₃ | n-Pentyloxy | O |
| | CH ₃ | n-Hexyloxy | O |
| | CH ₃ | Cyclopentyl | O |
| | CH ₃ | Cyclopentenyl | O |
| | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | S |
| | CH ₃ | n-C ₃ H ₇ | S |
| | CH ₃ | n-C ₄ H ₉ | S |
| | CH ₃ | sec.-C ₄ H ₉ | S |
| | CH ₃ | i-C ₄ H ₉ | S |
| | CH ₃ | tert.-C ₄ H ₉ | S |
| | CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ | S |
| | CH ₃ | sec.-C ₅ H ₁₁ | S |
| | CH ₃ | n-C ₆ H ₁₃ | S |

55

| R ⁴ | R | Y |
|-----------------|-------------------------------------|---|
| CH ₃ | n-C ₇ H ₁₅ | S |
| CH ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ | S |
| CH ₃ | Ethoxy | S |
| CH ₃ | Propoxy | S |
| CH ₃ | 1-Methylethoxy | S |
| CH ₃ | n-Butoxy | S |
| CH ₃ | 1-Methylpropoxy | S |
| CH ₃ | 2-Methylpropoxy | S |
| CH ₃ | 1,1-Dimethylethoxy | S |
| CH ₃ | n-Pentyloxy | S |
| CH ₃ | n-Hexyloxy | S |
| CH ₃ | Cyclopentyl | S |
| CH ₃ | Cyclopentenyl | S |

25

30

35

40

45

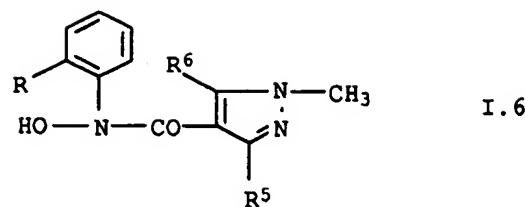
50

55

Tabelle F

5

10



15

20

25

30

35

40

45

50

| | R ⁵ | R ⁶ | R |
|--|-----------------|----------------|-------------------------------------|
| | CH ₃ | H | i-C ₃ H ₇ |
| | CH ₃ | H | n-C ₃ H ₇ |
| | CH ₃ | H | n-C ₄ H ₉ |
| | CH ₃ | H | sec.-C ₄ H ₉ |
| | CH ₃ | H | i-C ₄ H ₉ |
| | CH ₃ | H | tert.-C ₄ H ₉ |
| | CH ₃ | H | n-C ₅ H ₁₁ |
| | CH ₃ | H | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| | CH ₃ | H | n-C ₆ H ₁₃ |
| | CH ₃ | H | n-C ₇ H ₁₅ |
| | CH ₃ | H | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| | CH ₃ | H | 1-Methylvinyl |
| | CH ₃ | H | 2-Methylvinyl |
| | CH ₃ | H | Allyl |
| | CH ₃ | H | 2-Methylallyl |
| | CH ₃ | H | 2-Ethylallyl |
| | CH ₃ | H | 1-Methylallyl |
| | CH ₃ | H | 1-Ethylallyl |
| | CH ₃ | H | 1-Methyl-2-butenyl |
| | CH ₃ | H | 1-Ethyl-2-butenyl |
| | CH ₃ | H | 1-Isopropyl-2-butenyl |
| | CH ₃ | H | 1-n-Butyl-2-butenyl |
| | CH ₃ | H | 1-Methyl-2-pentenyl |
| | CH ₃ | H | 1,4-Dimethyl-2-pentenyl |
| | CH ₃ | H | Propargyl |
| | CH ₃ | H | 2-Butinyl |
| | CH ₃ | H | 3-Butinyl |
| | CH ₃ | H | Ethoxy |
| | CH ₃ | H | Propoxy |

| | R ⁵ | R ⁶ | R |
|----|-----------------|----------------|-------------------------------------|
| 5 | CH ₃ | H | 1-Methylethoxy |
| | CH ₃ | H | n-Butoxy |
| | CH ₃ | H | 1-Methylpropoxy |
| 10 | CH ₃ | H | 2-Methylpropoxy |
| | CH ₃ | H | 1,1-Dimethylethoxy |
| | CH ₃ | H | n-Pentyloxy |
| | CH ₃ | H | n-Hexyloxy |
| 15 | CH ₃ | H | 2-Ethylhexyloxy |
| | CH ₃ | H | 2-Propenyloxy |
| | CH ₃ | H | 2-Butenyloxy |
| | CH ₃ | H | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| 20 | CH ₃ | H | 2-Pentenyloxy |
| | CH ₃ | H | 3-Pentenyloxy |
| | CH ₃ | H | 3-Chlor-2-propenyloxy |
| | CH ₃ | H | 2,3-Dichlor-2-propenyloxy |
| 25 | CH ₃ | H | 2,3,3-Trichlor-propenyloxy |
| | CH ₃ | H | 2-Propinyloxy |
| | CH ₃ | H | 2-Butinyl-oxy |
| | CH ₃ | H | 3-Butinyl-oxy |
| 30 | CH ₃ | H | 1-Methyl-2-propinyloxy |
| | CH ₃ | H | Cyclopropyl |
| | CH ₃ | H | Cyclobutyl |
| | CH ₃ | H | Cyclopentyl |
| 35 | CH ₃ | H | Cyclohexyl |
| | CH ₃ | H | 2-Cyclopentenyl |
| | CH ₃ | H | 1-Cyclopentenyl |
| | CH ₃ | H | 2-Cyclohexenyl |
| 40 | CH ₃ | H | 1-Cyclohexenyl |
| | CH ₃ | H | Cyclopentyloxy |
| | CH ₃ | H | Cyclohexyloxy |
| | CH ₃ | H | 2-Cyclopentenyloxy |
| | CH ₃ | H | 2-Cyclohexenyloxy |
| 45 | CF ₃ | H | i-C ₃ H ₇ |
| | CF ₃ | H | n-C ₃ H ₇ |
| | CF ₃ | H | n-C ₄ H ₉ |
| 50 | CF ₃ | H | sec.-C ₄ H ₉ |
| | CF ₃ | H | i-C ₄ H ₉ |
| | CF ₃ | H | tert.-C ₄ H ₉ |

| | R ⁵ | R ⁶ | R |
|----|-----------------|----------------|-------------------------------------|
| 5 | CF ₃ | H | n-C ₅ H ₁₁ |
| | CF ₃ | H | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| | CF ₃ | H | n-C ₆ H ₁₃ |
| 10 | CF ₃ | H | n-C ₇ H ₁₅ |
| | CF ₃ | H | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| | CF ₃ | H | Ethoxy |
| 15 | CF ₃ | H | Propoxy |
| | CF ₃ | H | 1-Methylethoxy |
| | CF ₃ | H | n-Butoxy |
| | CF ₃ | H | 1-Methylpropoxy |
| 20 | CF ₃ | H | 2-Methylpropoxy |
| | CF ₃ | H | 1,1-Dimethylethoxy |
| | CF ₃ | H | n-Pentyloxy |
| | CF ₃ | H | n-Hexyloxy |
| 25 | CF ₃ | H | Cyclopentyl |
| | CF ₃ | H | Cyclopentenyl |
| | CF ₃ | H | Phenyl |

30

35

40

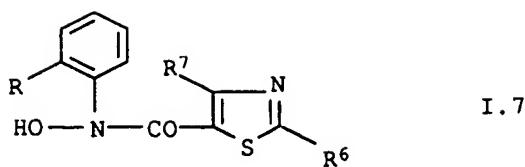
45

50

55

Tabelle G

5



10

15

20

25

30

35

40

45

50

| | R ⁷ | R ⁶ | R |
|--|-----------------|-----------------|-------------------------------------|
| | CF ₃ | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ |
| | CF ₃ | CH ₃ | n-C ₃ H ₇ |
| | CF ₃ | CH ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| | CF ₃ | CH ₃ | sec.-C ₄ H ₉ |
| | CF ₃ | CH ₃ | i-C ₄ H ₉ |
| | CF ₃ | CH ₃ | tert.-C ₄ H ₉ |
| | CF ₃ | CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ |
| | CF ₃ | CH ₃ | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| | CF ₃ | CH ₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| | CF ₃ | CH ₃ | n-C ₇ H ₁₅ |
| | CF ₃ | CH ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Methylvinyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Methylvinyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | Allyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Methylallyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Ethylallyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Methylallyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Ethylallyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Methyl-2-butenyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Ethyl-2-butenyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Isopropyl-2-butenyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-n-Butyl-2-butenyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Methyl-2-pentenyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1,4-Dimethyl-2-pentenyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | Propargyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Butinyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 3-Butinyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | Ethoxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | Propoxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Methylethoxy |

55

| | R ⁷ | R ⁶ | R |
|----|-----------------|-----------------|-------------------------------------|
| 5 | CF ₃ | CH ₃ | n-Butoxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Methylpropoxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Methylpropoxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1,1-Dimethylethoxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | n-Pentyloxy |
| 10 | CF ₃ | CH ₃ | n-Hexyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Ethylhexyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Propenyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Butenyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| 15 | CF ₃ | CH ₃ | 2-Pentenyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 3-Pentenyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 3-Chlor-2-propenyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2,3-Dichlor-2-propenyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2,3,3-Trichlor-propenyloxy |
| 20 | CF ₃ | CH ₃ | 2-Propinyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Butinyl-oxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 3-Butinyl-oxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Methyl-2-propinyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | Cyclopropyl |
| 25 | CF ₃ | CH ₃ | Cyclobutyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | Cyclopentyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | Cyclohexyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Cyclopentenyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Cyclopentenyl |
| 30 | CF ₃ | CH ₃ | 2-Cyclohexenyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | 1-Cyclohexenyl |
| | CF ₃ | CH ₃ | Cyclopentyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | Cyclohexyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | 2-Cyclopentenyloxy |
| 35 | CF ₃ | CH ₃ | 2-Cyclohexenyloxy |
| | CF ₃ | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ |
| | CF ₃ | CH ₃ | n-C ₃ H ₇ |
| | CF ₃ | CH ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| | CF ₃ | CH ₃ | sec.-C ₄ H ₉ |
| 40 | CF ₃ | CH ₃ | i-C ₄ H ₉ |
| | CF ₃ | CH ₃ | tert.-C ₄ H ₉ |
| | CF ₃ | CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ |
| | CF ₃ | CH ₃ | |
| | CF ₃ | CH ₃ | |
| 45 | CH ₃ | CH ₃ | |
| | CH ₃ | CH ₃ | |
| | CH ₃ | CH ₃ | |
| | CH ₃ | CH ₃ | |
| | CH ₃ | CH ₃ | |
| 50 | CH ₃ | CH ₃ | |
| | CH ₃ | CH ₃ | |
| | CH ₃ | CH ₃ | |
| | CH ₃ | CH ₃ | |
| | CH ₃ | CH ₃ | |

| | R ⁷ | R ⁶ | R |
|----|-----------------|-----------------|-------------------------------------|
| 5 | CH ₃ | CH ₃ | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| | CH ₃ | CH ₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| | CH ₃ | CH ₃ | n-C ₇ H ₁₅ |
| | CH ₃ | CH ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| 10 | CH ₃ | CH ₃ | Ethoxy |
| | CH ₃ | CH ₃ | Propoxy |
| | CH ₃ | CH ₃ | 1-Methylethoxy |
| | CH ₃ | CH ₃ | n-Butoxy |
| 15 | CH ₃ | CH ₃ | 1-Methylpropoxy |
| | CH ₃ | CH ₃ | 2-Methylpropoxy |
| | CH ₃ | CH ₃ | 1,1-Dimethylethoxy |
| | CH ₃ | CH ₃ | n-Pentyloxy |
| 20 | CH ₃ | CH ₃ | n-Hexyloxy |
| | CH ₃ | CH ₃ | Cyclopentyl |
| | CH ₃ | CH ₃ | Cyclopentenyl |
| | CH ₃ | CH ₃ | Phenyl |

Die neuen Wirkstoffe eignen sich besonders zum Schutz von verschiedenen Materialien gegen den
 30 Abbau bzw. die Zerstörung durch Bakterien oder Pilze oder gegen den Befall und Bewuchs durch Mikroorganismen. Materialien, die mit den neuen Wirkstoffen konserviert bzw. mikroziid ausgerüstet werden können, sind beispielsweise Leime und Klebstoffe, Stärkelösungen, Wachsemulsionen, Tonemulsionen, Schlichten, Appreturen, Spinnbäder, Gelatinezubereitungen, Fensterkitt, Fugendichtungsmassen, Kühlsmierstoffe, Bohröl, Treibstoffe, Kunststoffdispersionen, Dispersionsfarben, Textilien, Leder, Rohhäute und
 35 Kosmetika. Weiterhin sind die Verbindungen als Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie, in Rückkühlwerken und in Luftbefeuchtungsanlagen geeignet.

Des weiteren eignen sich die Verbindungen I zum Schutz folgender Pflanzenarten vor dem Befall durch Mikroorganismen:

Getreide (z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben (z.B. Zucker- und
 40 Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst (z.B. Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erdbeeren, Himbeeren und Brombeeren); Hülsenfrüchte (z.B. Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Ölkulturen (z.B. Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gurkengewächse (z.B. Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (z.B. Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte (z.B. Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten (z.B. Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten,
 45 Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (z.B. Avocado, Cinnamomum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weintrauben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse. Pflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung aber auch alle Arten von sonstigen Grünbewachsungen, seien es Zierpflanzen (Compositen), Grasflächen, Böschungen oder allgemeine niedrige Bodenbedeckungen (cover corps).

50 Folgende Mikroorganismen lassen sich beispielsweise mit den neuen Verbindungen I bekämpfen:
 Straphylococcus aureus, Escherichia coli, Klebsielle pneumoniae, Citrobacter freundii, Proteus vulgaris, Pseudomonas aeruginosa, Desulfovibrio desulfuricans, Streptovorticillium rubrileticulii, Aspergillus niger, Aspergillus versicolor, Penicillium funiculosum, Penicillium expansum, Penicillium glaucum, Paecilomyces variotii, Trichoderma viride, Chaetomium globosum, Aspergillus amstelodami, Phoma pigmentovora, Phoma violacea, Aureobasidium pullulans, Saccharomyces cerevisiae, Alternaria tenuis, Stemphylium macrosporoidicum, Cladosporium herbarum, Cladosporium resinae, Candida albicans, Trichophyton mentagrophytes, Geotrichum candidans, Monilia sitophila, Scenedesmus quadricauda, Chlorella vulgaris, Nostoc muscorium, Oscillatoria limosa und Anabaena constricta.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulat. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanzen gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B.

5 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol),
 10 Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser, Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Tonerden, Talcum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Akylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 15 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR/HPLC/GC-Spektrum) eingesetzt.

Als übliche Anwendungskonzentration wählt man - bezogen auf das Gewicht des zu schützenden Materials - 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% an Wirkstoff; beim Einsatz zur Wasserbehandlung, bei der Erdölförderung, in Bohr- und Schneidölen, Treibstoffen, in Schwimmbädern, Rückkühl- 20 werken, Luftbefeuchtungsanlagen oder in der Papierindustrie sind Wirkstoffmengen von 5 bis 500 ppm ausreichend. Gebrauchsfertige Desinfektionsmittellösungen enthalten z.B. 0,5 bis 10 Gew.-% an Wirkstoff.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3 und 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist;
 25 II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl. Durch feines Verteilen des Gemisches in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
 30 III. eine wässrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser enthält 0,02 Gew.-% des Wirkstoffes.
 35 IV. eine wässrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280 °C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gew.-Teilen Wasser enthält 0,02 % des Wirkstoffes;
 40 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 2, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält;
 45 VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1 und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin. Dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
 VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprührt wurde. Diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
 VIII. eine stabile wässrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 2, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 50 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
 IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls;
 55 X. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 10 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 4 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge, 38 Gew.-Teilen Kieselsäuregel und 38 Gew.-Teilen Kaolin. Durch feines Verteilen der Mischung in 10 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe,

die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe wirken für sich allein als schaumarme Biozide. Eine bedeutende Steigerung der Wirkung dieser Verbindungen enthaltender biozider Zubereitungen wird erzielt, wenn man ihnen noch Tri-C₆- bis C₁₂-alkylmethylenammoniumsalze, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der allgemeinen Formel I, zusetzt.

Die Wirkstoffe können auch mit anderen bekannten Mikrobiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei einen synergistischen Effekt, d.h. die mikrobizide Wirksamkeit der Mischung ist größer als die der (addierten) Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

Die Zumischung der bekannten Mikrobizide zu den neuen Substanzen kann in einem Gewichtsverhältnis von 1:100 bis 100:1 erfolgen.

Solche Wirkstoffe sind beispielsweise:

- 2-(Thiocyanomethylthio)-benzthiazol
- 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-ethyl]-1H-imidazol
- 2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalodinitril
- 15 Methylenbisthiocyanat
- Tributylzinnoxid, -naphthenat, -benzoat, -salicylat
- Mercaptobenzthiazol
- 1,2-Benzisothiazolon und seine Alkalosalze
- Alkaliverbindungen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids
- 20 2-(Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol
- 2-Methyl-3-oxo-5-chlor-thiazolin-3-on
- Trihydroxymethyl-nitro-methan
- Glutardialdehyd
- Chloracetamid
- 25 Polyhexamethylenbisguanide
- 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on + Magnesiumsalze
- 3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-2H-thiadiazin-2-thion
- Hexahydrotriazin
- N,N-Methylochloracetamid
- 30 2-n-Octyl-4-isothiazol-in-3-on
- Oxazolidine
- Bisoxazolidine
- 2,5-Dihydro-2,5-dialkoxy-2,5-dialkylfurane
- Diethyl-dodecyl-benzyl-ammoniumchlorid
- 35 Dimethyl-octadecyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid
- Dimethyl-didecyl-ammoniumchlorid
- Dimethyl-didodecyl-ammoniumchlorid
- Trimethyl-tetradecylammoniumchlorid
- Benzyl-dimethyl-alkyl-(C₁₂-C₁₈)-ammoniumchlorid
- 40 Dichlorbenzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid
- Cetylpyridiniumchlorid
- Cetylpyridiniumbromid
- Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid
- Laurylpyridiniumchlorid
- 45 Laurylpyridiniumbisulfat
- Benzyl-dodecyl-di(beta-oxyethyl)-ammoniumchlorid
- Dodecylbenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid
- n-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid
- (Alkylrest: 40 % C₁₂, 50 % C₁₄, 10 % C₁₆)
- 50 Lauryl-dimethyl-ethyl-ammoniummethylsulfat
- n-Alkyl-dimethyl-(1-naphthylmethyl)-ammoniumchlorid
- (Alkylrest: 98 % C₁₂, 2 % C₁₄)
- Cetyltrimethylbenzylammoniumchlorid
- Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid
- 55 Weitere mögliche Mischungspartner sind beispielsweise:
- 1,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin
- Dimethyloharnstoff
- Tetramethyloacetylendiharnstoff

Dimethylolglyoxalmonourein

Hexamethylentetramin

Glyoxal

Glutardialdehyd

5 N-Methylol-chloracetamid

1-(Hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-hydantoin

1,3-Bis-(hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin

Imidazolidinylharnstoff

1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantan-chlorid

10 1,3-Bis-(β -ethylhexyl)-5-methyl-5-amino-hexahydropyrimidin

1,3,5-Tris-(hydroxyethyl)-1,3,5-hexahydrotriazin

1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan

5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan

2-Brom-2-nitropropandiol

15 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)-biguanid]

4,4-Diaminodiphenoxypyropan

2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol

Sorbinsäure und ihre Salze

p-Hydroxybenzoësäure und ihre Ester und Salze

20 Zink-2-pyridinethiol-N-oxid

2-[(Hydroxymethyl)amino]-ethanol

Dithio-2,2'-bis(benzmethyl-amid)

5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol

Thio-bis-(4-chlorphenol)

25 o-Phenyl-phenol

Chlormethyl-dijodmethylsulfon

p-Chlorphenyl-3-jodpropargyl-formal

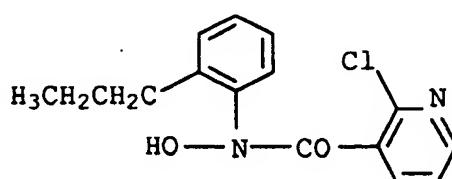
Synthesebeispiele

30

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I genutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Daten aufgeführt.

35 1. N-hydroxy-N-(2-propylphenyl)-2-chlornicotinsäureamid

40

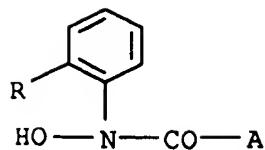


45

Zu einer Lösung von 15,1 g 2-n-Propylphenylhydroxylamin in 75 ml Ether-Petrolether-Gemisch (2:1) gibt man bei 0 °C 14 ml Wasser und 19,6 g Natriumhydrogencarbonat und tropft anschließend unter intensivem Vermischen 13,6 g 2-Chlornicotinsäurechlorid hinzu. Nach Rühren des Ansatzes bei Raumtemperatur über Nacht wird abgesaugt. Der Rückstand wird 15 Minuten in 10 % Natriumhydrogencarbonatlösung gerührt 50 abgesaugt, in Essigester gelöst, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Aus dem Rohprodukt (14,6 g) isoliert man nach Umkristallisieren aus Ethanol 12,5 g 2-Chlornicotinsäure-N-hydroxy-2-n-propylanilid vom Fp: 134-135 °C.

55

Tabelle 1



10

| Bei- spiel Nr. | R | A | physik. Daten |
|----------------------|---------------------------------------|---|---------------|
| 1 | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 2-Cl-pyridin-3-yl | 107-111°C |
| 2 | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 2-Cl-pyridin-3-yl | 134-135°C |
| 3 | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 2-Cl-pyridin-3-yl | Öl |
| 4 | Phenyl | 2-Cl-pyridin-3-yl | 112-115°C |
| 5 | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 2-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-4-yl | Öl |
| 6 | Phenyl | 2-CH ₃ , 4-CF ₃ -thiazol-4-yl | 173-175°C |
| 7 | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 2, 4-(CH ₃) ₂ -thiazol-4-yl | Öl |
| 25 | Phenyl | 2, 4-(CH ₃) ₂ -thiazol-4-yl | 58-62°C |

Beispiele zur biologischen Wirkung:

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

30 Scheiben von grünen Paprikaschoten wurden mit einer wässrigen Suspension [80 % Wirkstoff / 20 % Emulgator in der Trockenmasse] des Wirkstoffs tropfnäß gespritzt. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelags wurden die Scheiben mit einer Sporensuspension [$1,7 \cdot 10^6$ Sporen pro ml; 2 % Biomalz; Wasser] des Pilzes Botrytis cinerea besprüht und anschließend 4 Tage bei 18°C und hoher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt.

Nach dieser Zeit wiesen die nicht mit Wirkstoff vorbehandelten Kontrollen einen Pilzbefall von 90 % auf, 35 während die mit jeweils 500 ppm der Verbindungen Nr. 1 und 2 behandelten Paprika-Scheiben maximal zu 5 % befallen waren.

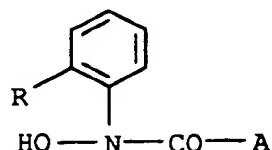
Bei einer Aufwandmenge von 1000 ppm der Verbindungen Nr. 1 und 2 wiesen die behandelten Paprika-Scheiben keinen Befall mehr auf, während Paprika-Scheiben, die mit 1000 ppm 2-Chlornicotinsäure-2-chloranilid behandelt waren, ebenso wie die unbehandelten Konterrollen einen Befall von 90 % aufwiesen.

40

Patentansprüche

1. N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide der Formel I

45



50

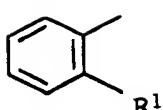
in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R C₂-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können;
 55 C₃-C₇-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkenyl, C₃-C₇-Cycloalkyloxy oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen können;

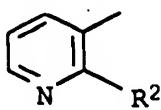
Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio;

5 A ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7

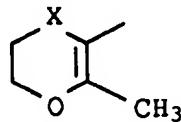
10



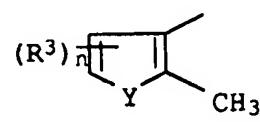
A1



A2

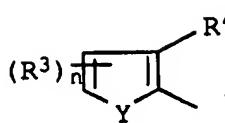


A3

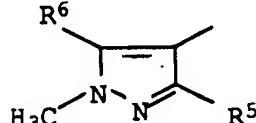


A4

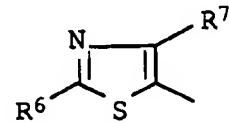
15



A5



A6



A7

20

25

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

X -CH₂-, -S-, -SO- oder -SO₂-;

Y -O- oder -S-;

R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁷ Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

R³ und R⁶ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

30

2. N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, in denen X und Y die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung und die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹ Halogen, Methyl oder C₁-Halogenalkyl;

R² Halogen oder C₁-Halogenalkyl;

R³ Wasserstoff oder Methyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;

35

R⁴ Halogen, oder Methyl;

R⁵ Methyl oder C₁-Halogenalkyl;

R⁶ Wasserstoff, Halogen oder Methyl;

R⁷ Halogen, Methyl oder C₁-Halogenalkyl.

45 3. N-Hydroxy-N-phenylcarbonsäureamide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A7 steht, in denen X und Y die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung und die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹ Chlor, Brom, Jod, Methyl oder Trifluormethyl;

50

R² Chlor oder Trifluormethyl;

R³ Wasserstoff oder Methyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R³ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt;

R⁴ Chlor oder Methyl;

R⁵ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;

55

R⁶ Wasserstoff, Chlor oder Methyl;

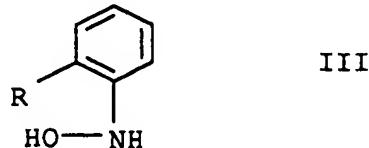
R⁷ Chlor, Methyl oder Trifluormethyl.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II

5 Hal-CO-A II

in der Hal für ein Halogenatom steht, in an sich bekannter Weise in Gegenwart einer Base mit einem N-Hydroxyanilin der Formel III

10



umsetzt.

20 5. Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend eine fungizide Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 und inerte Zusatzstoffe.

6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, ihren Lebensraum und/oder die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen oder Materialien mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 behandelt.

25 7. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Schadpilzen.

8. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Botrytis.

30

35

40

45

50

55



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|----------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrieft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| X | US-A-3 541 106 (VELSICOL CHEMICAL CO.) 17. November 1970 * Ansprüche 1-3 * --- | 1-8 | C07D213/82 C07D277/56 A01N43/40 A01N43/78 |
| X | US-A-3 646 042 (VELSICOL CHEMICAL CO.) 29. Februar 1972 * Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 1, Zeile 64 * --- | 1-4 | |
| D,A | DE-A-2 417 216 (BASF AG) 6. November 1975 * gesamtes Dokument * --- | 1-8 | |
| A | DE-A-1 642 224 (BASF AG) 13. April 1972 * gesamtes Dokument * --- | 1-8 | |
| A | DE-C-1 642 232 (BASF AG) 11. August 1983 * gesamtes Dokument * --- | 1-8 | |
| A | J. CHEM. ENG. DATA Bd. 22, Nr. 1, 1977, Seiten 70 - 71 Y. K. AGRAWAL 'Synthesis of N-Arylhydroxamic Acids' * Tabelle I * --- | 1-8 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) |
| A | J. INDIAN CHEM. SOC. Bd. 48, Nr. 8, 1971, Seiten 753 - 756 V.K. GUPTA, S.G. TANDON 'Studies on Hydroxamic Acid. Preparation and Properties of N-Aryl Hydroxamic Acids Derived from Aromatic Carboxylic Acids' * Tabelle I * --- | 1-8 | C07D A01N |
| | | -/-- | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchort | Abschlußdatum der Recherche | | Prüfer |
| MUENCHEN | 03 FEBRUAR 1994 | | HERZ C.P. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | | |
| A : technologischer Hintergrund | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | | |
| O : nichtschriftliche Offenbarung | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | | |
| P : Zwischenliteratur | A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | |



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | | | | | | |
|--|--|------------------|--------------|-----------------------------|--------|----------|-----------------|-----------|
| Kategorie | Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betreff Anspruch | | | | | | |
| A | <p>ANALYST Bd. 101, Nr. 1242, 1979, Seiten 873 - 875 Y.K. AGRAWAL 'Non-aqueous Titration of Substituted N-o-Tolylbenzohydroxamic Acids' * Tabelle I *</p> <p>-----</p> | 1-8 | | | | | | |
| RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5) | | | | | | | | |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchemar</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>MUENCHEN</td> <td>03 FEBRUAR 1994</td> <td>HERZ C.P.</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | Recherchemar | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | MUENCHEN | 03 FEBRUAR 1994 | HERZ C.P. |
| Recherchemar | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | | | | | | |
| MUENCHEN | 03 FEBRUAR 1994 | HERZ C.P. | | | | | | |